



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459550 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201580034292.3

(22)申请日 2015.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106459550 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据  
2014-128158 2014.06.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2015/003111 2015.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/198580 JA 2015.12.30

(73)专利权人 出光兴产株式会社  
地址 日本东京都千代田区丸之内3丁目1番  
1号

(72)发明人 小幡宽 岩崎猛 小川大地  
森晴彦

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 马倩 鲁炜

(51)Int.Cl.  
C08L 33/04(2006.01)  
B29C 45/02(2006.01)  
B29C 45/14(2006.01)  
B29C 45/26(2006.01)  
C08F 2/44(2006.01)  
C08F 20/10(2006.01)  
C08F 292/00(2006.01)  
C08J 5/00(2006.01)  
C08K 3/36(2006.01)  
H01L 33/60(2006.01)

审查员 陈丹

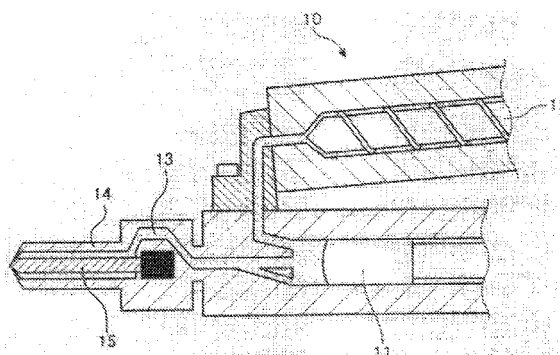
权利要求书3页 说明书25页 附图3页

## (54)发明名称

热固性组合物、和该热固化树脂的制造方法

## (57)摘要

热固性组合物,其包含:(A)25℃下的粘度为1~300mPa·s、且以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯化合物、(B)球状二氧化硅、和(C)白色颜料;25℃下10s<sup>-1</sup>的剪切粘度为1Pa·s以上且500Pa·s以下;25℃下100s<sup>-1</sup>的剪切粘度为0.3Pa·s以上且100Pa·s以下。



1. 热固性组合物, 其包含下述成分 (A) ~ (D) 和 (G) 作为必须成分, 可包含选自下述成分 (E)、(F) 和 (H) 中的一种以上作为任意成分,

25°C 下  $10\text{s}^{-1}$  的剪切粘度为  $1\text{Pa} \cdot \text{s}$  以上且  $500\text{Pa} \cdot \text{s}$  以下, 25°C 下  $100\text{s}^{-1}$  的剪切粘度为  $0.3\text{Pa} \cdot \text{s}$  以上且  $100\text{Pa} \cdot \text{s}$  以下,

其中, 所述热固性组合物中的所述成分 (A)、(D)、(E) 和 (F) 的总计含量在所述成分 (A) ~ (H) 的总计 100 质量% 中为 7~50 质量%,

所述成分 (B)、(C)、(G) 和 (H) 的总计含量在所述成分 (A) ~ (H) 的总计 100 质量% 中为 50~93 质量%,

(A) (甲基) 丙烯酸酯化合物, 其 25°C 下的粘度为  $1\sim 300\text{mPa} \cdot \text{s}$ , 以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为 6 以上的脂环式烃基;

(B) 球状二氧化硅;

(C) 二氧化钛;

(D) (甲基) 丙烯酸或具有极性基团的单官能 (甲基) 丙烯酸酯化合物;

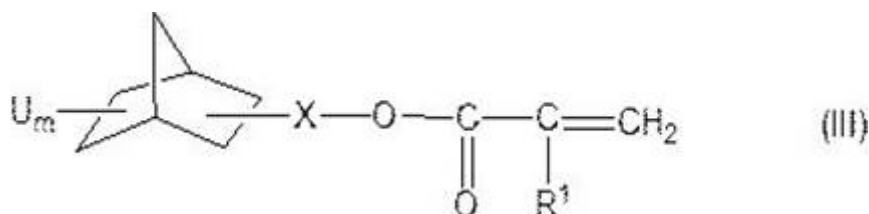
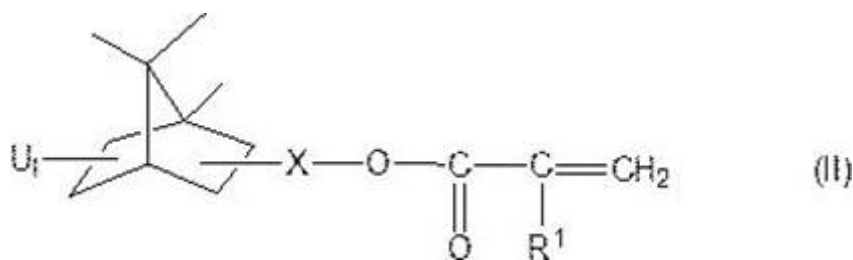
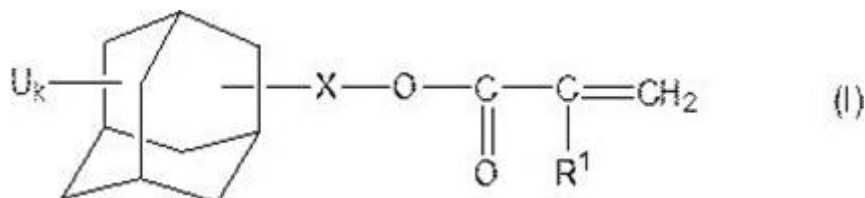
(E) 所述成分 (A) 和所述成分 (D) 以外的单官能 (甲基) 丙烯酸酯化合物;

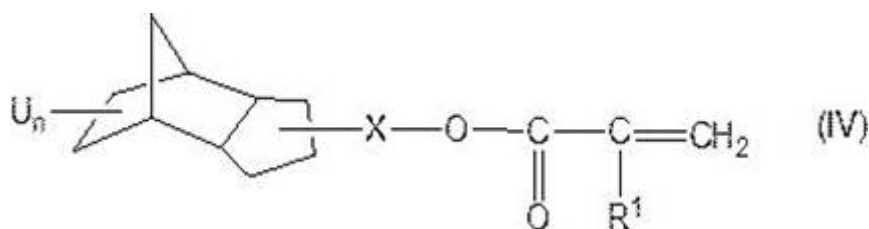
(F) 选自所述成分 (A) 以外的多官能 (甲基) 丙烯酸酯化合物中的一种以上的化合物;

(G) 滑石;

(H) 纳米颗粒。

2. 根据权利要求 1 所述的热固性组合物, 其中, 所述成分 (A) 为下述通式 (I) 所示的具有金刚烷基的 (甲基) 丙烯酸酯化合物、下述通式 (II) 所示的具有异冰片基的 (甲基) 丙烯酸酯化合物、下述通式 (III) 所示的具有降冰片烷基的 (甲基) 丙烯酸酯化合物、或下述通式 (IV) 所示的具有二环戊基的 (甲基) 丙烯酸酯化合物,





式(I)、(II)、(III)和(IV)中, $R^1$ 各自独立地表示氢原子或甲基,

X各自独立地表示单键、碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的氧基亚烷基,

U表示氢原子、碳原子数为1~4的烷基、卤素原子、羟基、或者=O,

k表示1~15的整数,l表示1~8的整数,m表示1~11的整数,n表示1~15的整数,

式中存在多个U时,多个U可以彼此相同,也可以不同。

3. 根据权利要求1或2所述的热固性组合物,其中,所述成分(A)为甲基丙烯酸金刚烷基酯、甲基丙烯酸1-降冰片烷基酯、甲基丙烯酸1-异冰片基酯、或甲基丙烯酸1-二环戊基酯。

4. 根据权利要求1或2所述的热固性组合物,其中,所述成分(A)的(甲基)丙烯酸酯化合物为以酯的方式键合有选自取代或未取代的金刚烷基、取代或未取代的降冰片烷基、取代或未取代的异冰片基、和取代或未取代的二环戊基中的一种以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的热固性组合物,其中,所述球状二氧化硅经(甲基)丙烯酸硅烷表面处理。

6. 根据权利要求1或2所述的热固性组合物,其中,所述球状二氧化硅的一次颗粒平均粒径为0.1~100 $\mu\text{m}$ 。

7. 热固化树脂的制造方法,其包括:

将权利要求1~6中任一项所述的热固性组合物供给至柱塞内的步骤;

通过所述柱塞将填充于所述柱塞内的所述热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤;

在所述模腔内将所述热固性组合物热固化的步骤;和

将热固化的热固化树脂取出的步骤。

8. 根据权利要求7所述的热固化树脂的制造方法,其中,所述模腔部的模具温度为100 $^{\circ}\text{C}$ 以上且180 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

9. 根据权利要求7或8所述的热固化树脂的制造方法,其中,在通过所述柱塞将填充于所述柱塞内的所述热固性组合物填充于所述模具内的所述模腔中的步骤中,介由温度被控制在50 $^{\circ}\text{C}$ 以下的流动通路而将所述热固性组合物填充于所述模具内的所述模腔中。

10. 根据权利要求7或8所述的热固化树脂的制造方法,其中,在通过所述柱塞将填充于所述柱塞内的所述热固性组合物填充于所述模具内的所述模腔中的步骤中,所述柱塞和所述模腔之间的流动通路中具有切断所述热固性组合物的流动与热交换的门系统。

11. 根据权利要求10所述的热固化树脂的制造方法,其中,打开所述门系统的门,将所述热固性组合物填充至所述模具内的所述模腔中,

所述热固化是:在固化开始后提高所述热固性组合物的注入压力,在固化完成前实施压力保持,压力保持结束后,关闭所述门系统的所述门,从而完成热固化。

12. 根据权利要求7或8所述的热固化树脂的制造方法,其中,在0.2分钟~3分钟以内进

行所述填充步骤与所述热固化步骤。

## 热固性组合物、和该热固化树脂的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热固性组合物、和该热固化树脂的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来推进普及的发光二极管(LED)等利用光半导体的发光装置通常通过下述方式制造:将合成树脂作为反射材料(反射体)而在引线框架上一体成型为凹形形状从而得到成型体,在所述成型体的引线框架上,固定光半导体(LED),用环氧树脂、有机硅树脂等密封材料进行密封,从而制造。

[0003] 作为反射材料用的材料,专利文献1中公开了在丙烯酸酯树脂等热固化树脂中配合氧化钛等白色颜料而得到的组合物,其能够赋予耐热性和耐候性优异、且与周围构件的密合性优异的固化物。

[0004] 如果使用作为代表性白色颜料的氧化钛,则热固性组合物的粘度容易上升,损害液体的流动性。如果液体的流动性差,则在引线框架上形成树脂成型品时,在引线框架成型体中发生翘曲或反射体的未填充、气孔或毛刺,因此在发光装置的量产性方面存在问题。此外,还要求即使在常温下保管热固性组合物、对连续成型性的影响也少。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2012/056972号单行本。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于,提供连续成型性优异的热固性组合物,其中,在引线框架上成型反射体时,防止了所得到的成型品的未填充和气孔的产生,并且抑制了毛刺的产生。

[0009] 本发明的目的在于,提供连续成型性优异的热固性组合物的成型方法和热固化树脂的制造方法,其中,在引线框架上成型反射体时,防止了所得到的成型品的未填充和气孔的产生,并且抑制了毛刺的产生。

[0010] 根据本发明,提供以下的热固性组合物等。

[0011] 1. 热固性组合物,其包含下述成分(A)~(C),

[0012] 25℃下 $10\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,25℃下 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,

[0013] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物,其25℃下的粘度为 $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基;

[0014] (B) 球状二氧化硅;

[0015] (C) 白色颜料。

[0016] 2. 根据1所述的热固性组合物,其中,相对于前述成分(A)~(C)的总计100质量%,成分(B)的含量为 $10\sim 90$ 质量%,成分(C)的含量为 $3\sim 50$ 质量%。

[0017] 3. 根据1或2所述的热固性组合物,其中,前述(甲基)丙烯酸酯化合物为以酯的方

式键合有选自取代或未取代的金刚烷基、取代或未取代的降冰片烷基、取代或未取代的异冰片基、和取代或未取代的二环戊基中的1种以上的脂环式烃基。

[0018] 4. 根据1~3中任一项所述的热固性组合物,其还包含选自下述成分(D)~(F)中的一种以上的成分,

[0019] 相对于前述成分(A)~(F)的总计100质量%,成分(C)的含量为3~50质量%,成分(B)的含量为10~90质量%,

[0020] (D) (甲基)丙烯酸或具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物;

[0021] (E) 前述成分(A)和(D)以外的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0022] (F) 选自前述成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种以上的化合物。

[0023] 5. 根据1~4中任一项所述的热固性组合物,其中,前述球状二氧化硅经(甲基)丙烯酸硅烷表面处理。

[0024] 6. 根据1~5中任一项所述的热固性组合物,其中,前述球状二氧化硅的一次颗粒平均粒径为0.1~100 $\mu\text{m}$ 。

[0025] 7. 根据1~6中任一项所述的热固性组合物,其还包含选自下述成分(G)和(H)中的一种以上的成分,

[0026] (G) 板状填料;

[0027] (H) 纳米颗粒;

[0028] 8. 热固化树脂的制造方法,其包括:将1~7中任一项所述的热固性组合物供给至柱塞内的步骤;

[0029] 通过前述柱塞将填充于前述柱塞内的前述热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤;

[0030] 在前述模腔内将前述热固性组合物热固化的步骤;和

[0031] 将热固化的热固化树脂取出的步骤。

[0032] 9. 根据8所述的热固化树脂的制造方法,其中,前述模腔部的模具温度为100℃以上且180℃以下。

[0033] 10. 根据8或9所述的热固化树脂的制造方法,其中,在通过前述柱塞将填充于前述柱塞内的前述热固性组合物填充于模具内的模腔中的步骤中,介由温度被控制在50℃以下的流动通路而将前述热固性组合物填充于模具内的模腔中。

[0034] 11. 根据8~10中任一项所述的热固化树脂的制造方法,其中,在通过前述柱塞将填充于前述柱塞内的前述热固性组合物填充于模具内的模腔中的步骤中,前述柱塞和模腔之间的流动道路中设有切断前述热固性组合物的流动与热交换的门系统。

[0035] 12. 根据11所述的热固化树脂的制造方法,其中,打开前述门系统的门,将前述热固性组合物填充至模具内的模腔中,

[0036] 前述热固化是:在固化开始后提高前述热固性组合物的注入压力,在固化完成前实施压力保持,压力保持结束后,关闭前述门系统的门,从而完成热固化。

[0037] 13. 根据8~12中任一项所述的热固化树脂的制造方法,其中,在0.2分钟~3分钟以内进行前述填充步骤与前述热固化步骤。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明,能够提供连续成型性优异的热固性组合物,其中,在引线框架上成型反射体时,防止了所得到的成型品的未填充和气孔的产生,并且抑制了毛刺的产生。

[0040] 根据本发明,能够提供连续成型性优异的热固性组合物的成型方法和热固化树脂的制造方法,其中,在引线框架上成型反射体时,防止了所得到的成型品的未填充和气孔的产生,并且抑制了毛刺的产生。

## 附图说明

[0041] 图1:本发明的热固化树脂的制造方法中能够使用的填充装置的示意性截面图。

[0042] 图2:本发明的热固性组合物的制造方法中能够使用的成型机的模具的示意性截面图。

[0043] 图3:示出本发明的热固化树脂的制造方法的一个实施方式所述的粘度与时间之间的关系图。

[0044] 图4:示出使用本发明的热固性组合物的用于搭载光半导体元件的基板、和光半导体发光装置的一个实施方式的示意性截面图,其中,(a)为引线框架的截面图,(b)为用于搭载光半导体元件的基板的截面图,(c)为光半导体发光装置的截面图。

[0045] 图5:示出使用本发明的热固性组合物的用于搭载光半导体元件的基板、和光半导体发光装置的另一个实施方式的示意性截面图,其中,(a)为引线框架的截面图,(b)为用于搭载光半导体元件的基板的截面图,(c)为光半导体发光装置的截面图。

## 具体实施方式

[0046] [热固性组合物]

[0047] 本发明的热固性组合物包含下述成分(A)~(C),25℃下 $10\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,25℃下 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,

[0048] (A) (甲基)丙烯酸酯化合物,其25℃下的粘度为 $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基;

[0049] (B) 球状二氧化硅;

[0050] (C) 白色颜料。

[0051] 对于本发明的热固性组合物(以下,有时简称为本发明的组合物),通过使包含上述成分(A)~(C)的组合物的粘度设为25℃下 $10\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、且25℃下 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切粘度为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下,从而连续成型性优异,能够抑制所得到的成型品的毛刺的产生。此外,还能够发挥出优异的常温保管性。

[0052] 各剪切粘度未能满足且为低的情况中,产生大量的毛刺,在成型面上存在产生除毛刺的作业的担忧,制品上形成外观不良,故不期望。另一方面,各剪切速度未能满足且为高的情况中,成型品形成未填充,从而存在在制品上产生外观不良的风险,故不期望。

[0053]  $100\text{s}^{-1}$ 的剪切速度和 $10\text{s}^{-1}$ 的剪切速度分别对应于在模腔内注入材料的前期和后期,各值均低时,在各状态下均产生毛刺,均高时,在各状态下均形成未填充,因此要使两个剪切速度下的粘度均为上述范围内。

[0054] 使组合物的粘度为上述范围可以通过适当调整组合物所包含的各成分的配合量来实现。此外,组合物的剪切粘度可以通过粘弹性测定装置来确认。

[0055] 以下,针对本发明的组合物所包含的各成分进行说明:

[0056] [成分(A):25℃下的粘度为1~300mPa·s、且以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0057] 本发明的组合物包含25℃下的粘度为1~300mPa·s、且以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯化合物作为成分(A)(以下,有时称为化合物(A))。

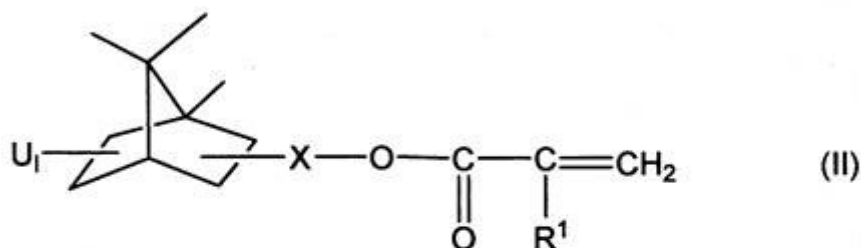
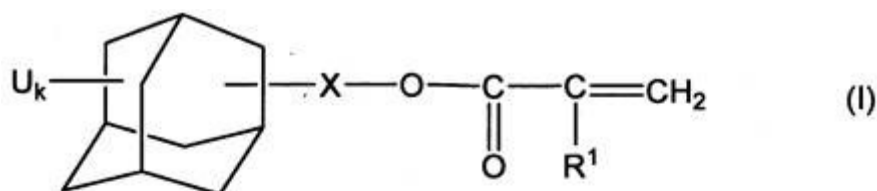
[0058] 化合物(A)由于赋予玻璃化转变温度高的聚合物,因此通过在组合物中中包含化合物(A),从而在将组合物用作光半导体用的反射材料的原料时,能够提高耐热性、耐光性。

[0059] 化合物(A)的脂环式烃基的碳原子数为6以上,优选为6~30,更优选为7~15。

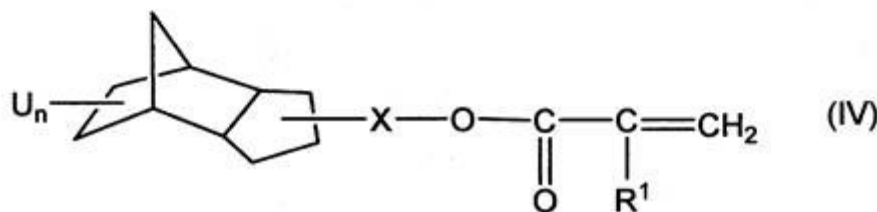
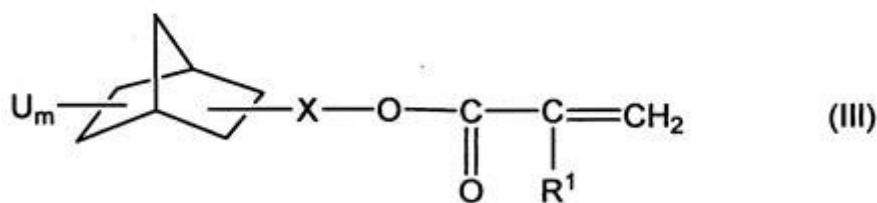
[0060] 碳原子数为6以上的脂环式烃基可以具有取代基,作为取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基,可以举出例如取代或未取代的金刚烷基、取代或未取代的降冰片烷基、取代或未取代的异冰片基、取代或未取代的二环戊基、以及取代或未取代的环己基。

[0061] 化合物(A)优选为下述通式所示的具有金刚烷基的(甲基)丙烯酸酯化合物(I)、具有异冰片基的(甲基)丙烯酸酯化合物(II)、具有降冰片烷基的(甲基)丙烯酸酯化合物(III)、或具有二环戊基的(甲基)丙烯酸酯化合物(IV)。

[0062] [化1]



[0063]



[0064] (式(I)、(II)、(III)和(IV)中,R<sup>1</sup>各自独立地表示氢原子或甲基。

[0065] X各自独立地表示单键、碳原子数为1~4的亚烷基、或碳原子数为1~4的氧基亚烷基。

[0066] 作为碳原子数为1~4的亚烷基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、



四亚甲基、亚丁基、2-甲基三亚甲基等。

[0067] 作为碳原子数为1~4的氧基亚烷基,可以举出例如氧基亚甲基、氧基亚乙基、氧基亚丙基、氧基亚丁基等。这些X当中,从耐热性的观点出发,优选为单键。

[0068] U表示氢原子、碳原子数为1~4的烷基、卤素原子、羟基、或者两个U在一起形成的=O。k表示1~15的整数。l表示1~8的整数。m表示1~11的整数。n表示1~15的整数。

[0069] 应予说明,式中存在多个U时,多个U可以彼此相同,也可以不同。)

[0070] 化合物(A)进一步优选为甲基丙烯酸金刚烷基酯、甲基丙烯酸1-降冰片烷基酯、甲基丙烯酸1-异冰片基酯、或甲基丙烯酸1-二环戊基酯,更优选为甲基丙烯酸1-金刚烷基酯、甲基丙烯酸1-降冰片烷基酯、甲基丙烯酸1-异冰片基酯。这些化合物的25℃下的粘度为1~300mPa·s。

[0071] 以酯的方式键合有取代或未取代的碳原子数为6以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0072] 化合物(A)的粘度为1~300mPa·s,更优选为1~200mPa·s,进一步优选为1~100mPa·s。通过像这样将粘度低的化合物(A)配合于组合物中,可以提高球状二氧化硅和白色颜料的填充性。

[0073] 化合物(A)的粘度例如可以通过流变仪、旋转式粘度计来测定。

[0074] [成分(B):球状二氧化硅]

[0075] 包含球状二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)作为成分(B)。

[0076] 后述的钛酸钡等(C)白色颜料因在液体中容易沉淀从而能够使用的量受到限制,但通过组合使用球状二氧化硅,能够进一步提高组合物中的无机物的含量,能够进一步提高材料强度、反射率、耐热性、耐光性。

[0077] 此外,能够保持组合物的流动性、提高成型时的填充性。

[0078] 球状二氧化硅的一次颗粒平均粒径在通过激光衍射进行的测定中为例如0.1~100μm,优选为0.5~70μm,更优选为1~50μm。由此,能够提高球状二氧化硅的填充性,或者能够抑制成型流通路的闭塞。

[0079] 球状二氧化硅优选进行表面处理(特别是丙烯酸硅烷处理)。

[0080] 通过使球状二氧化硅的表面的羟基与硅烷偶联剂(特别是丙烯酸系硅烷偶联剂)进行反应并进行有机修饰,从而能够提高球状二氧化硅的润湿性,在组合物中能够提高球状二氧化硅在有机成分(成分(A)和任选成分(D)、(E)和(F))中的分散性,此外还能够提高固化物的强度。

[0081] 相对于成分(A)、(B)和(C)的总计100质量%而言,或者在存在后述任选成分(D)、(E)、(F)、(G)和(H)中的一种以上的情况下,相对于(A)~(H)的总计100质量%而言,组合物中的球状二氧化硅的含量为例如10~90质量%,优选为20~85质量%,更优选为30~80质量%,进一步优选为35~80质量%。

[0082] 组合物中的球状二氧化硅的含量如果相对于上述总计质量%低于10质量%,则变得低粘度,存在的风险在于形成毛刺、常温保管性受损、作为物性方面无法确保材料强度,如果多于90质量%,则变得高粘度,存在流动性受损的风险。

[0083] [成分(C):白色颜料]

[0084] 本发明的组合物包含白色颜料成分(C)。

[0085] 作为白色颜料的具体例,可以举出钛酸钡、氧化锆、氧化锌、氮化硼、二氧化钛、氧化铝、硫化锌、氧化镁、钛酸钾、硫酸钡、碳酸钙、硅酮颗粒等。这些当中,从高反射率和获取容易性的观点出发,优选为钛酸钡、氧化锆、氧化锌、氮化硼、二氧化钛,从更高反射率的观点出发,优选为二氧化钛。白色颜料可以单独使用或者组合两种以上使用。

[0086] 应予说明,二氧化钛的晶体型中存在金红石型和锐钛矿型,但锐钛矿型具有光催化功能,因此存在使树脂劣化的担忧,在本发明中优选为金红石型。

[0087] 从组合物中的白色颜料的分散性的观点出发,白色颜料的体积平均粒径优选为 $0.01\sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.1$ 至 $1\mu\text{m}$ 。体积平均粒径可以作为通过激光式光衍射法进行的粒度分布测定中的D50来求出。

[0088] 白色颜料可以为中空颗粒。白色颜料为中空颗粒时,穿过中空颗粒外壳的可见光线在中空部被反射,因此为了提高中空部的反射率,优选为构成中空颗粒的部分与存在于中空颗粒内部的气体的折射率之差大的情况。存在于中空颗粒内部的气体通常为空气,但也可以为氮气、氩气等非活性气体,或者也可以为真空。

[0089] 可以对白色颜料用硅化合物、铝化合物、有机物等进行适当的表面处理。作为该表面处理,可以举出例如通过(甲基)丙烯酸硅烷处理、烷基化处理、三甲基甲硅烷基化处理、硅酮处理、偶联剂进行的处理等。

[0090] 相对于成分(A)、(B)和(C)的总计100质量%而言,或者在存在后述任选成分(D)、(E)、(F)、(G)和(H)中的一种以上的情况下,相对于(A)~(H)的总计100质量%而言,组合物中的白色颜料的含量为例如 $3\sim 50$ 质量%,优选为 $4\sim 40$ 质量%,更优选为 $5\sim 35$ 质量%,进一步优选为 $5\sim 25$ 质量%。

[0091] 组合物中的白色颜料的含量如果相对于上述总计质量%低于3质量%,则存在白色度受损的风险,如果多于50质量%,则变得高粘度,存在流动性受损的风险。

[0092] 本发明的组合物可以包含化合物(A)以外的其他聚合性丙烯酸酯化合物等作为任选成分。作为该任选成分,可以举出选自下述成分(D)、(E)、(F)中的一种以上。

[0093] 成分(D): (甲基)丙烯酸、或具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0094] 成分(E): 成分(A)和(D)以外的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0095] 成分(F): 成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0096] 以下,有时将成分(D)称为化合物(D)、将成分(E)称为化合物(E)、将成分(F)称为化合物(F)。

[0097] 本发明的组合物中的化合物(A)、(D)、(E)和(F)的总计含量在以成分(A)~(F)的总计作为100质量%、或者以成分(A)~(G)的总计作为100质量%时优选为 $1\sim 40$ 质量%、更优选为 $5\sim 30$ 质量%、进一步优选为 $10\sim 20$ 质量%。

[0098] 在存在成分(D)、(E)和(F)的情况下,本发明的组合物中的化合物(A)的含量在以化合物(A)、(D)、(E)和(F)的总计作为100质量%时优选为 $10\sim 70$ 质量%、更优选为 $15\sim 60$ 质量%、进一步优选为 $20\sim 50$ 质量%。

[0099] [成分(D): (甲基)丙烯酸、或具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0100] 化合物(D)为(甲基)丙烯酸、或具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。其并非键合有碳原子数为6以上的脂环式烃基的物质,与化合物(A)不重复。

[0101] 化合物(D)由于具有极性,因此通过使组合物含有化合物(D),由此与具有极性的

金属表面等形成氢键等,从而密合性提高,此外,通过极性基团的存在,润湿性提高。应予说明,还可能存在亚烷基二醇基参与赋予密合性的情况,但亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯不包括在化合物(D)内。

[0102] 作为具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以举出例如以酯的方式键合有包含碳、氢以外的原子的取代基的(甲基)丙烯酸酯化合物,作为该取代基,可以举出羟基、环氧基、缩水甘油醚基、四氢糠基、异氰酸酯基、羧基、烷氧基甲硅烷基、磷酸酯基、内酯基、氧杂环丁烷基、四氢吡喃基、氨基等。

[0103] 作为具有极性基团的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯(例如商品名:4-HBA、日本化成公司制)、环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯(例如商品名:CHMMA、日本化成公司制)、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸4-羟基丁酯缩水甘油基醚(例如商品名:4-HBAGE、日本化成公司制)、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基丁二酸、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、KAYAMER PM-2、KAYAMER PM-21(商品名、日本化药公司制)、 $\gamma$ -丁内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯等。

[0104] 本发明中,作为化合物(D),可以单独使用选自上述(甲基)丙烯酸和上述具有极性基团的(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种,或者组合使用选自其中的两种以上。

[0105] 从密合性的观点出发,本发明的组合物中的化合物(D)的含量在以化合物(A)、(D)、(E)和(F)的总计作为100质量%时优选为1~40质量%、更优选为5~15质量%、进一步优选为7~25质量%。

[0106] [成分(E):成分(A)和(D)以外的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0107] [成分(F):成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0108] 化合物(E)为化合物(A)和(D)以外的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。通过在本发明的组合物中含有化合物(E),能够调整粘度、固化物的硬度,此外,还能够抑制裂纹的产生等。

[0109] 此外,化合物(F)为化合物(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。从机械强度、固化速度的观点出发,在不损害本发明的效果的范围内,可以在组合物中含有化合物(A)、(D)和(E)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0110] 作为化合物(A)和(D)以外的(甲基)丙烯酸酯化合物(化合物(E)、(F)),可以举出例如选自(甲基)丙烯酸酯改性硅酮油、具有脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯、数平均分子量为400以上的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、和聚酯丙烯酸酯中的至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物。化合物(E)可以选择这些当中的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物来使用。此外,化合物(F)可以选择这些当中的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物来使用。

[0111] 能够在本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯改性硅酮油在末端具有丙烯酸基和/或甲

基丙烯酸基,优选为在骨架中包含二烷基聚硅氧烷的化合物。该(甲基)丙烯酸酯改性硅酮油在多数情况下为二甲基聚硅氧烷的改性物,通过用苯基、甲基以外的烷基来替代甲基,可以替代二烷基聚硅氧烷骨架中的全部或部分烷基。作为甲基以外的烷基,可以举出乙基、丙基等。作为这样的化合物的市售品,可以使用单末端反应性硅酮油(例如X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475)、双末端反应性硅酮油(例如X-22-164A、X-22-164C、X-22-164E)(以上为信越化学工业公司制,均为商品名)、甲基丙烯酸酯改性硅酮油(例如BY16-152D、BY16-152、BY16-152C)(以上为东レ・ダウコーニング公司制,均为商品名)等。

[0112] 此外,作为(甲基)丙烯酸酯改性硅酮油,还可以使用具有丙烯酰氧基烷基末端、甲基丙烯酰氧基烷基末端的聚二烷基硅氧烷。具体而言,可以举出具有甲基丙烯酰氧基丙基末端的聚二甲基硅氧烷、具有(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)末端的聚二甲基硅氧烷、具有丙烯酰氧基末端的包含氧乙烯二甲基硅氧烷(A嵌段)和氧乙烯(B嵌段)的ABA型三嵌段共聚物、具有甲基丙烯酰氧基丙基末端的分枝聚二甲基硅氧烷等。

[0113] 能够在本发明中使用的具有脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯为在从脂肪族烃化合物上移除氢原子而得到的残基上键合有(甲基)丙烯酸酯基的化合物。

[0114] 作为能够衍生出能够在本发明中使用的具有脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯的脂肪族烃化合物,优选为烷烃,从本发明的固化物的物性的观点出发,更优选为碳原子数为12以上的烷烃。

[0115] 能够在本发明中使用的具有脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯中,(甲基)丙烯酸酯基的数量没有特别限定,可以为一个,也可以为多个。(甲基)丙烯酸酯基的数量为一个时,脂肪族烃基优选为烷基,更优选为碳原子数为12以上(优选碳原子数为12~24、更优选碳原子数为12~18)的直链烷基。(甲基)丙烯酸酯基的数量为两个时,脂肪族烃基优选为亚烷基,更优选为碳原子数为12以上(优选碳原子数为12~24、更优选碳原子数为12~18)的直链亚烷基。

[0116] 作为碳原子数为12以上的烷基的具体例,可以举出十二烷基(包括月桂基)、十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基(包括硬脂基)、二十烷基、三十烷基和四十烷基等。碳原子数为12以上的烷基和亚烷基可以为源自聚丁二烯、聚异戊二烯等聚合物的氢化物的烷基和亚烷基。作为碳原子数为12以上的亚烷基的具体例,可以举出从上述烷基中移除氢原子而得到的2价残基。

[0117] 作为具有脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸四十烷基酯等,或者氢化聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、氢化聚异戊二烯二(甲基)丙烯酸酯等具有氢化聚丁二烯、氢化聚异戊二烯骨架的丙烯酸或甲基丙烯酸化合物。

[0118] 通过使用数均分子量为400以上的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯,本发明的组合物能够给出韧性优异的固化物。能够在本发明中使用的数均分子量为400以上的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯中,(甲基)丙烯酸酯基的数量没有特别限定,可以为一个,也可以为多个。

[0119] 该化合物的数均分子量从韧性、密合性的观点、以及与成分(A)和(D)的相容性的观点出发,优选为400~10,000、更优选为450~5,000、进一步优选为500~3,000。

[0120] 作为数均分子量为400以上的聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。这些当中,从韧性、密合性的观点出发,优选为聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0121] 能够在本发明中使用的氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯从耐光性的观点出发,优选不含有芳族基团,该化合物的数均分子量从韧性、与成分(A)和(D)的相容性的观点出发,优选为100~100,000、更优选为500~80,000、进一步优选为1,000~50,000。

[0122] 作为其他的能够在本发明中使用的单官能或多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(化合物(E)、(F))的具体例,可以举出数均分子量低于400的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇丙烯酸加成物、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰基氧基丙酯、乙氧基化氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化丙三醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化丙三醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等。

[0123] 本发明中,作为化合物(E),可以单独使用上述单官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种,也可以组合使用两种以上。

[0124] 从韧性、密合性的观点出发,本发明的组合物中的化合物(E)的含量在以化合物(A)、(D)、(E)和(F)的总计作为100质量%时优选为10~80质量%、更优选为15~60质量%、进一步优选为15~50质量%。

[0125] 本发明中,作为化合物(F),可以单独使用上述成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种,或者组合使用两种以上。

[0126] 从不损害本发明的效果的观点出发,本发明的组合物中的化合物(F)的含量在以化

合物(A)、(D)、(E)和(F)的总计作为100质量%时优选为5~60质量%、更优选为10~45质量%、进一步优选为15~40质量%。

[0127] 本发明的组合物优选还包含选自下述成分(G)和(H)中的一种以上的成分:

[0128] (G)板状填料;

[0129] (H)纳米颗粒;

[0130] [成分(G):板状填料]

[0131] 通过含有作为成分(G)的板状填料,能够调整组合物的粘度、所得到的固化物的硬度,此外,能够抑制组合物成型时的毛刺。

[0132] 作为板状填料,可以举出滑石、高岭土、云母、粘土、硅藻土、玻璃片、合成水滑石、金属箔、石墨、二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、板状氧化铁、板状碳酸钙、板状氢氧化铝等。其中,优选为滑石、高岭土、云母、粘土、石墨、和玻璃片,从观察不到因配合导致的反射率下降的观点出发,更优选为滑石。

[0133] 应予说明,板状填料可以单独使用一种,或者组合两种以上使用。

[0134] 组合物中的成分(G)的含量相对于(A)~(H)的总计100质量%例如为1~30质量%,优选为3~20质量%,更优选为5~15质量%。

[0135] 通过含有作为成分(H)的纳米颗粒,能够调整组合物的粘度,能够保持组合物在常温下的保管稳定性,能够减少成型时的缺陷。

[0136] 作为纳米颗粒,有银、金、硅、碳化硅、二氧化硅、氧化铜、氧化铁、氧化钴、碳化钛、氧化铈、ITO、ATO、羟基磷灰石、石墨烯·氧化石墨烯、单层碳纳米管、多层碳纳米管、富勒烯、金刚石、介孔碳等。优选的是,优选碳化硅、二氧化硅、碳化钛,从能够维持白色度的观点出发,更优选为二氧化硅、碳化钛。

[0137] 应予说明,纳米颗粒可以单独使用一种,或者组合两种以上使用。

[0138] 组合物中的成分(H)的含量相对于(A)~(H)的总计100质量%例如为0.05~10质量%,优选为0.07~7质量%,更优选为0.1~5质量%。如果为小于0.05质量%,则常温保管时的稳定性差,有可能发生固体成分的沉降,如果为大于10质量%,则有可能发生成型品的外观(转印性)的恶化。

[0139] 本发明的热固性组合物的成分(A)、(D)、(E)和(F)使热固性组合物的粘度降低,成分(B)、(C)、(G)和(H)提高固化性组合物的粘度。

[0140] 从使热固性组合物的25℃下10s<sup>-1</sup>的剪切粘度为1Pa·s以上且500Pa·s以下、并且使25℃下100s<sup>-1</sup>的剪切粘度为0.3Pa·s以上且100Pa·s以下的观点出发,热固性组合物中的成分(A)、(D)、(E)和(F)的含量相对于(A)~(H)的总计100质量%为7~50质量%、优选为7~35质量%、更优选为8~25质量%,热固性组合物中的成分(B)、(C)、(G)和(H)的含量相对于(A)~(H)的总计100质量%为50~93质量%、更优选为60~93质量%、进一步优选为75~92质量%。

[0141] 通过将热固性组合物的粘度调整为上述粘度范围,从而连续成型性优异,能够抑制所得到的成型品的毛刺的产生。

[0142] 本发明的热固性组合物包含成分(A)、(B)和(C)即可,也可以进一步任选地包含选自成分(D)、(E)、(F)、(G)和(H)中的一种以上。

[0143] 对于本发明的热固性组合物,成分(A)~(H)的含量的总计可以为例如85重量%以上、95重量%以上、或99重量%以上,也可以仅由成分(A)~(H)构成。

[0144] [添加剂]

[0145] 本发明的热固性组合物除了包含上述成分(A)~(H)以外,还可以在不损害本发明的效果的范围内包含作为添加剂的聚合引发剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、增塑剂、无机填充剂、着色剂、抗静电剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、流平剂、消泡剂等。这些添加剂可以使用公知的物质。

[0146] 以下,针对适合于本发明的组合物的添加剂进行说明。

[0147] (聚合引发剂)

[0148] 可以通过利用热使本发明的组合物进行聚合从而得到固化物。为了促进聚合反应,组合物中可以含有聚合引发剂。聚合引发剂没有特别限定,可以举出例如自由基聚合引发剂。

[0149] 作为自由基聚合引发剂没有特别限定,可以举出例如酮过氧化物类、氢过氧化物类、二酰基过氧化物类、二烷基过氧化物类、过氧缩酮类、烷基过酯类(过氧酯类)、过氧碳酸酯类等。

[0150] 作为酮过氧化物类的具体例,可以举出过氧化甲乙酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化乙酰基丙酮、过氧化环己酮、过氧化甲基环己酮等。

[0151] 作为氢过氧化物类的具体例,可以举出1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、异丙苯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、对伞花炔氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物等。

[0152] 作为二酰基过氧化物类的具体例,可以举出二异丁酰基过氧化物、双-3,5,5-三甲基己醇过氧化物、过氧化二月桂酰、过氧化二苯甲酰、间甲基苯甲酰基苯甲酰基过氧化物、丁二酸过氧化物等。

[0153] 作为二烷基过氧化物类的具体例,可以举出二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)己烷、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔己基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3等。

[0154] 作为过氧缩酮类的具体例,可以举出1,1-二叔己基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二叔己基过氧基环己烷、1,1-二叔丁基过氧基-2-甲基环己烷、1,1-二叔丁基过氧基环己烷、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、4,4-双叔丁基过氧基戊酸丁酯等。

[0155] 作为烷基过酯类(过氧酯类)的具体例,可以举出新癸酸1,1,3,3-四甲基丁基过氧基酯、新癸酸 $\alpha$ -枯基过氧基酯、新癸酸叔丁基过氧基酯、新癸酸叔己基过氧基酯、新庚酸叔丁基过氧基酯、特戊酸叔己基过氧基酯、特戊酸叔丁基过氧基酯、2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基过氧基酯、2-乙基己酸叔戊基过氧基酯、2-乙基己酸叔丁基过氧基酯、异丁酸叔丁基过氧基酯、六氢邻苯二甲酸二叔丁基过氧基酯、3,5,5-三甲基己酸1,1,3,3-四甲基丁基过氧基酯、3,5,5-三甲基己酸叔戊基过氧基酯、3,5,5-三甲基己酸叔丁基过氧基酯、乙酸叔丁基过氧基酯、苯甲酸叔丁基过氧基酯、三甲基己二酸二丁基过氧基酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧基)己烷、叔己基过氧基-2-乙基己酸酯、叔己基过氧基异丙基单碳酸酯、月桂酸叔丁基过氧基酯、叔丁基过氧基异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧基-2-乙基己基单碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二苯甲酰基过氧基己烷等。

[0156] 作为过氧碳酸酯类的具体例,可以举出二(正丙基过氧基)二碳酸酯、二(异丙基过氧基)碳酸酯、二(4-叔丁基环己基过氧基)碳酸酯、二(2-乙基己基过氧基)碳酸酯、二(仲丁基过氧基)碳酸酯、二(3-甲氧基丁基过氧基)二碳酸酯、二(2-乙基己基过氧基)二碳酸酯、

二(异丙基氧基)二碳酸酯、叔戊基过氧基异丙基碳酸酯、叔丁基过氧基异丙基碳酸酯、叔丁基过氧基-2-乙基己基碳酸酯、1,6-双(叔丁基过氧基羧基)己烷等。

[0157] 本发明中,上述自由基聚合引发剂可以单独使用,或者组合使用两种以上。

[0158] 本发明的组合物中的自由基聚合引发剂的含量相对于成分(A)~(H)的总计100质量份优选为0.01~10质量份、更优选为0.1~5质量份。

[0159] (抗氧化剂)

[0160] 作为抗氧化剂,可以举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、维生素系抗氧化剂、内酯系抗氧化剂、胺系抗氧化剂等。

[0161] 作为酚系抗氧化剂,可以举出四[亚甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸根合]甲烷、 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂基酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰脲酸酯、三[(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基氧基乙基]异氰脲酸酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、3,9-双[1,1-二甲基-2- $\{\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷、三(2,6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苯基)异氰脲酸酯等,可以使用例如IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、IRGANOX 1330、IRGANOX 3114、IRGANOX 3125、IRGANOX 3790(以上、BASF公司制)、CYANOX 1790(サイアナミド公司制)、SUMILIZER BHT、SUMILIZER GA-80(以上、住友化学(株)制)等市售品(均为商品名)。

[0162] 作为磷系抗氧化剂,可以举出亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷-6-基]氧基]-N,N-双[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚烷-6-基]氧基]-乙基]乙胺、环状亚磷酸新戊烷四基双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯等,可以使用例如IRGAFOS 168、IRGAFOS 12、IRGAFOS 38(以上、BASF公司制)、ADK STAB 329K、ADK STAB PEP36、ADK STAB PEP-8(以上、(株)ADEKA制)、Sandstab P-EPQ(クラリアント公司制)、Weston 618、Weston 619G、Weston 624(以上、GE公司制)等市售品(均为商品名)。

[0163] 作为硫系抗氧化剂,可以举出硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二硬脂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、硫代二丙酸月桂基硬脂基酯、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇四(3-月桂基硫代丙酸酯)等,可以使用例如DSTP“ヨシトミ”、DLTP“ヨシトミ”、DLTOIB、DMTP“ヨシトミ”(以上、(株)エーピーアイコーポレーション制)、Seenox 412S(シブロ化成(株)制)、Cyanox 1212(サイアナミド公司制)、SUMILIZER TP-D(住友化学(株)制)等市售品(均为商品名)。

[0164] 作为维生素系抗氧化剂,可以举出生育酚、2,5,7,8-四甲基-2(4',8',12'-三甲基十三烷基)香豆酮-6-醇等,可以使用例如IRGANOX E201(BASF公司制)等市售品。

[0165] 作为内酯系抗氧化剂,可以使用日本特开平7-233160号公报、日本特开平7-247278号公报所记载的物质。此外,还可以使用HP-136(商品名、BASF公司制,化合物名:5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮)等。

[0166] 作为胺系抗氧化剂,可以举出IRGASTAB FS 042(BASF公司制)、GENOX EP(クロンプトン公司制,化合物名:二烷基-N-甲基氧化胺)等市售品(均为商品名)。

[0167] 这些抗氧化剂可以单独使用,或者组合两种以上使用。从不损害本发明的效果的



观点出发,本发明的组合物中的抗氧化剂的含量相对于成分(A)~(H)的总计100质量份优选为0.005~5质量份、更优选为0.02~2质量份。

[0168] (光稳定剂)

[0169] 作为光稳定剂,可以使用紫外线吸收剂、受阻胺系光稳定剂等任意物质,优选为受阻胺系光稳定剂。

[0170] 作为受阻胺系光稳定剂的具体例,可以举出ADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94(以上、ADEKA制)、Tinuvin 123、144、440、662、765、770DF、Tinuvin XT 850 FF、Tinuvin XT 855 FF、Chimassorb 2020、119、944(以上、BASF公司制)、Hostavin N30(Hoechst公司制)、Cyasorb UV-3346、UV-3526(Cytec公司制)、Uval 299(GLC公司制)、Sanduvor PR-31(クラリアント公司制)等(均为商品名)。

[0171] 作为紫外线吸收剂剂的具体例,可以举出アデカスタブ LA-31、アデカスタブ LA-32、アデカスタブ LA-36、アデカスタブ LA-29、アデカスタブ LA-46、アデカスタブ LA-F70、アデカスタブ 1413(以上、ADEKA公司制)、Tinuvin P、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 213、Tinuvin 571、Tinuvin 765、Tinuvin 1577ED、Chimassorb 81、Tinuvin 120(以上、BASF公司制)等。其中,优选为BASF公司制的Tinuvin系列,更优选为Tinuvin765。

[0172] 这些光稳定剂可以单独使用,或者组合两种以上使用。从不损害本发明的效果的观点出发,本发明的组合物中的光稳定剂的含量相对于成分(A)~(H)的总计100质量份优选为0.005~5质量份、更优选为0.02~2质量份。

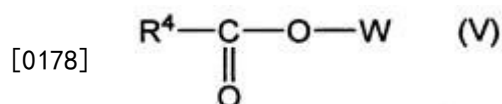
[0173] (脱模剂)

[0174] 对于内部脱模剂,要求下述特性:对(甲基)丙烯酸酯化合物而言溶解并且良好分散;进一步,由于固化时为低粘度的熔融状态从而分子容易运动,从而在固化时从固化的树脂成分上分离,通过存在于模具与固化成分之间,从而变得具有脱模性;此外,脱模时的熔融状态下为低粘度,能够进一步提高脱模性。作为内部脱模剂没有特别的指定,期望为脂肪族化合物。

[0175] 作为内部脱模剂而使用的脂肪族化合物的熔点优选为-40℃~180℃的范围,进一步优选为-30℃~180℃的范围。通过使脂肪族化合物的熔点为-40℃以上,固化时气化从而不会在制品中产生气泡等而引起外观不良,表现出良好的脱模性。此外,通过使脂肪族化合物的熔点为180℃以下,溶解性提高,得到良好的外观和脱模性。

[0176] 作为上述脂肪族化合物,优选为下述式(V)所示的化合物。

[0177] [化2]



[0179] (式(V)中,R<sup>4</sup>表示碳原子数为6~30的脂肪族烃基。

[0180] W表示氢原子、金属原子或碳原子数为1~8的烃基。

[0181] 应予说明,W为金属原子时,O与W以离子键的形式结合。)

[0182] 式(V)的R<sup>4</sup>的脂肪族烃基可以为直链结构、也可以为支链结构,分子链内的键状态可以仅为单键、也可以包含多重键。具体而言,为脂肪族饱和烃基、脂肪族不饱和烃基。脂肪

族不饱和烃基中的多重键的数量可以为一个,也可以为一个以上。

[0183]  $R^4$ 的烃基的碳原子数为6~30。碳原子数低于6时,固化时会挥发等,脂肪族化合物无法存在于模具与材料之间,从而表现不出脱模性,有可能在材料中残留气泡。碳原子数大于30时,材料的运动性变低,材料中混入脂肪族化合物从而使材料变得不透明,或者表现不出脱模性。 $R^4$ 的烃基的优选碳原子数为6~26、更优选为8~22。

[0184] 作为式(V)的W中的金属原子,可以举出锂、钠等碱金属、镁、钙等碱土金属、锌、铝。

[0185] 应予说明,W为碱土金属、铝时,由于达到2价,因此脂肪族化合物的式(V)为 $(R^4-CO-O)_q-W$ 所示,并且q达到2~4。

[0186] 式(V)的W中的脂肪族烃基可以为直链结构、也可以为支链结构,分子链内的键合状态可以仅为单键、也可以包含多重键。具体而言,为脂肪族饱和烃基、脂肪族不饱和烃基。

[0187] 脂肪族不饱和烃基中的多重键的数量可以为一个,也可以为一个以上。W的脂肪族烃基的碳原子数为1~8。碳原子数为8以上时,导致脂肪族化合物的熔点上升、溶解性下降,脂肪族化合物混入固化时树脂成分中、或者不均匀分布,从而存在表现不出脱模性、或者变得不透明的风险。W的脂肪族烃基的优选碳原子数为1~6。

[0188] 应予说明,为了表现出良好的脱模性,通式(V)所示的脂肪族化合物的W为氢原子时, $R^4$ 优选为碳原子数为6~20的脂肪族烃基。此外,W为金属原子时, $R^4$ 优选为碳原子数为6~18的脂肪族烃基。W为脂肪族烃基时, $R^4$ 与W的脂肪族烃基的总计碳原子数优选为7~30。

[0189] 本发明中的脱模剂的含量相对于成分(A)~(H)的总计100质量份为0.01~10质量份、优选为0.01~5质量份。如果脱模剂的含量大于10质量份,则存在的风险在于无法保持模具形状的转印性、对热的形状稳定性。另一方面,在低于0.01质量份的情况下,存在无法得到脱模性的风险。

[0190] 本发明的组合物可以通过以规定的量比将上述成分(A)~(H)进行混合来制备。混合方法没有特别限定,可以使用搅拌机(混合机)等任意公知手段。此外,可以在常温、冷却下、或加热下、在常压、减压下、或加压下进行混合。

[0191] 本发明的组合物为适合作为例如光半导体用的反射材料(反射体)的材料,能够减少在发光装置制造时可能发生的引线框架成型体的翘曲、未填充。此外,能够提高发光装置的量产性和光反射率的寿命,能够抑制成型后生成的毛刺、能够省略除毛刺。由此,能够提高成型体的耐电解处理后的品质。

[0192] 此外,本发明的组合物是能够延长在成型时的使用温度下所能够使用的时间的材料。

[0193] 固化物可以通过使用本发明的组合物进行传递成型、压缩成型或注射成型来制造。

[0194] 传递成型时,可以使用传递成型机,例如在5~20kN的模具夹紧力、100~190℃的成型温度下以30~500秒的成型时间进行成型,优选为在100~180℃的成型温度下以30~180秒的成型时间进行成型。压缩成型时,可以使用压模成型机,例如在100~190℃的成型温度下以30~600秒的成型时间进行成型,优选为在110~170℃的成型温度下以30~300秒的成型时间进行成型。在任一成型法中,可以在例如150~185℃下进行0.5~24小时的后固化。

[0195] 可以使用液体注射成型,例如在10kN~40kN的模具夹紧力、100~190℃的成型温度下以30~500秒的成型时间进行成型,优选为在100~180℃的成型温度下以20~180秒的成型

时间进行成型。

[0196] 此外,将本发明的组合物用传递成型、压缩成型、液体树脂注射成型、埋入成型等进行成型时,可以进行预聚合。

[0197] [热固化树脂的制造方法]

[0198] 本发明的热固化树脂的制造方法包括下述步骤(1)~(4):

[0199] (1) 将本发明的热固性组合物供给至柱塞内的步骤;

[0200] (2) 通过柱塞将填充于柱塞内的热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤;

[0201] (3) 在模腔内将热固性组合物热固化的步骤;

[0202] (4) 将热固化的热固化树脂取出的步骤。

[0203] 本发明的热固性组合物为低粘度材料,因此如果在模具内施加压力进行填充,则即使在 $1\mu\text{m}$ 的间隙处,组合物中的液体成分也能够填充。另一方面,本发明的热固性组合物包含球状二氧化硅、白色颜料,因此将热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤中,有可能引发仅热固性组合物的树脂成分被填充的“液体脱离”现象。此外,本发明的组合物为热固性,因此应当在即将成型之前才加热,并且在成型时需要充分加热,除此之外,如果在加热固化时存在氧气,则存在固化不完全的风险。

[0204] 本发明的成型方法中,通过使用具备柱塞的柱塞型注射成型机而非螺杆型注射成型机,从而即使在低粘度组合物的情况下也能够防止泄漏(回流)、液体脱离的现象。此外,由于在模腔内进行热固化,因此能够在不存在氧气的情况下进行热固化。因此,本发明的成型方法作为本发明的热固性组合物的成型方法是优选的。

[0205] 图1是示出能够实施本发明的注射成型方法的成型机的一个实施方式的图。

[0206] 图1的成型机是具有将本发明的热固性组合物挤出至模具中的柱塞机构的注射成型机,具备图1所示的具有柱塞11的填充装置10、以及图2(A)所示的具备模腔21的模具20,尽管图示中省略说明,但还具备用于对模具20内的模腔21进行脱气的连接于细孔的作为脱气手段的减压装置、连接于模具20的作为加热手段的加热装置、以及冷却装置。被成型材料为本发明的热固化树脂。

[0207] 作为填充装置10,可以使用公知的具有柱塞的填充装置。通常而言,具有柱塞11的填充装置10如图1所示,具备进料部和止回功能,通过使该螺杆12旋转,将从未图示的投入口投入的材料进行进料、搅拌并混合,但在本实施方式中,由于投入作为均匀液体的原料组合物,因此不需要搅拌和混合。因此,不需要螺杆形状,可以仅具备基于由投入口的压力泵送的材料进料和止回功能。

[0208] 本发明的热固性组合物的成型方法中,在通过柱塞将供给至柱塞内的热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤中,介由温度被控制在 $50^{\circ}\text{C}$ 以下的流动通路而将热固性组合物填充于模具内的模腔中。使用图2所示的装置来实施本发明的成型方法时,上述流动通路对应于填充装置10中的原料组合物的流动径路13和模具20中的导入通路,只要使用冷却部14将该流动通路的温度控制在 $50^{\circ}\text{C}$ 以下即可。

[0209] 本发明的热固性组合物的成型方法中,优选在通过柱塞将填充于柱塞内的热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤中,柱塞和模腔之间的流动通路部中具有切断固化液体的流动与热交换的门系统。以下,使用图2来说明本发明的成型方法。

[0210] 使用图2所示的装置来实施本发明的成型方法时,针223和开口部222对应于上述

门系统。如上所述,通过使针223朝向可移动模具23侧移动并封闭开口部222,导入通路221在加热部22A跟前被截断,导入至导入通路221中的组合物留在冷却部22B内,能够切断与组合物的流动的热交换。作为能够切断与组合物的流动的热交换的系统,存在阀式门系统、截流式喷嘴系统等。

[0211] 加热装置是对加热部22A和可移动模具23进行加热的装置。通过这些加热,能够使模腔232内的温度(也称“模腔温度”)达到规定的温度。本发明的成型方法中,优选模腔部的模具温度为100℃以上且180度以下。

[0212] 冷却装置是对原料组合物的流动通路进行冷却的装置。具体而言,将填充装置10和模具20的冷却部22B冷却至10℃以上且50℃以下即可。

[0213] 应予说明,注射成型时,图1的针15与图2的针223对应于图1的流动径路13与图2的导入通路221。

[0214] 使用上述成型机的热固性组合物的成型方法例如包括:将规定量的热固性组合物供给至柱塞内的步骤(供给步骤)、通过柱塞将填充于柱塞内的热固性组合物填充至模具内的模腔中的步骤(填充步骤)、在模腔内将热固性组合物热固化的步骤(固化步骤)、以及将对热固性组合物进行热固化而得到的固化物取出的步骤(脱模步骤)。

[0215] (供给步骤)

[0216] 通过传递成型、压缩来进行成型时,可以通过使用注射器等供给装置、以适当量将材料插入至模具内的柱塞部,从而进行称量。

[0217] 通过注射成型来进行成型时,将原料组合物从未图示的投入口注入至图1所示的填充装置10中。所投入的原料组合物被挤出至流动部13,接着通过柱塞11称量出规定量。称量结束后、或者在注射前,推进螺杆12,柱塞11具有成为运转时的止回阀的功能。这期间,流动通路被冷却装置冷却,因此原料组合物流畅地流动而不会固化。

[0218] (填充步骤)

[0219] 填充步骤对应于图2(B)。

[0220] 将热固性组合物注入模腔中时,需要预先对模腔内进行减压,所述模腔具备使模腔内的空气散逸的排气口、或者如图2的减压管240那样连接于减压装置且能够对模腔内进行减压的细孔。其理由在于,在将热固性组合物注入至模腔中并完全填充的过程中,排气口用于使模腔内的空气散逸,对模腔内进行减压从而达到无空气的状态,从而能够进行完全填充。不具有该机构时,需要在填充材料时将模腔内的空气排除的机构(例如排气机构)。

[0221] 为了将热固性组合物成型,首先使可移动模具23靠近固定模具22,进行模具夹紧(图2(A))。可移动模具23的弹性构件238在接触固定模具22的弹性构件224的位置处暂时阻止可移动模具23的移动。

[0222] 通过打开门系统的门(使针223朝向固定模具22侧移动)、并向模具内的模腔21中填充热固性组合物,从而进行热固性组合物在模腔中的填充。设置于可移动模具23和固定模具22上的加热部22A预先进行常时加温,以模腔温度达到60℃以上、优选达到100℃以上且180℃以下、特别优选达到110℃以上且170℃以下的方式进行设定。

[0223] 应予说明,使用注射成型机时,开始从注射部向模腔进行注入时,打开截流式喷嘴(根据情况为阀式门)的喷嘴,使注射部的柱塞达到可移动,将热固化成分注入模腔内。使用传递成型机时,为了自柱塞内至模腔部为止全部进行固化,只要材料能够流动至模腔中即

可,不需要切断热交换。

[0224] (固化步骤)

[0225] 固化步骤对应于图2 (C)。

[0226] 原料组合物在模腔21中的填充完成时,与此同时原料组合物开始固化,但为了提高成型品的转印性,需要施加规定的压力使其固化。即,优选为使柱塞11加压至1.0MPa以上且15MPa以下的状态。将为了提高转印性而对原料组合物施加的该压力称为压力保持。

[0227] 固化步骤优选为:在固化开始后提高热固性组合物的注入压力,在固化完成前实施压力保持,压力保持结束后,关闭门系统的门,从而进行热固化。具体而言,门的关闭方式为推进针223从而封闭开口部222。成型过程中,使冷却装置运转,对原料组合物的流动通路的全部区域、即成型机的填充装置10和模具20的固定模具22中设置的冷却部22B进行冷却。此时,优选将流动通路的全部区域保持在10℃以上且50℃以下,特别优选被设定为30℃以下。

[0228] 以下,针对柱塞11中的压力保持、和压力保持开始的时机进行说明。图3是示出本实施方式中原料组合物的粘度与时间之间的关系的图。图3中,将材料注入模腔中起直至填充完成为止的期间P1相当于对材料施加热直至开始固化为止的引入期。固化步骤被分为施加热而使材料开始固化直至达到固化为止期间的固化初期P2、以及完成固化的固化后期P3这两个阶段。原料组合物的粘度在引入期P1中仍为低粘度而不发生变化,在固化初期P2中显示出从低粘度至高粘度的显著粘度变化,在固化后期P3中在高粘度的状态下缓慢上升。

[0229] 固化初期P2中,原料组合物不仅发生从液体变化为固体的粘度变化,还发生体积变化而收缩。因此,在实际的成型中,如果不对原料组合物施加压力,则成型品的转印性变差。为了使转印性良好,需要对原料组合物施加压力(压力保持)、使原料组合物密合于模具20上,并且需要从门部分补充填入原料组合物。

[0230] 但是,在如本实施方式的原料组合物那样的低粘度的材料情况下,如果在材料粘度为低粘度的状态下施加压力,由于低粘度材料的原因,会发生材料从固定模具22与可移动模具23的间隙漏出并固化(毛刺)的不良现象、由于原料组合物浸透至挤出销周围的间隙等中而导致发生挤出销的运转不良等。另一方面,即使在固化初期P2中粘度变高的状态下、固化后期P3的状态下施加压力,由于原料组合物的粘度高,因此不能进行压缩变形,无法提高转印性。因此,为了得到转印性高的成型品,需要使压力保持开始的时机(压力保持开始时刻T)与从固化步骤的引入期P1至转移至固化初期P2时的时机相符合。

[0231] 在此,如果能够检测模腔21内的原料组合物的粘度,则能够确定压力保持开始时刻T,但为了测定原料组合物的粘度,需要在模具20的模腔21中装配测定原料组合物粘度的装置。这导致模具20大型化,此外机构也变得复杂,制造费用显著变高,因此不具有现实性。

[0232] 本实施方式中的原料组合物在固化初期P2下在增粘的同时开始收缩。因此,只要检测开始收缩的时间,则能够适当地确定压力保持开始时刻T。

[0233] 固化步骤中,通过在上述条件下进行压力保持,能够防止成型品的缩痕、应变,能够提高转印性。

[0234] 在一定时间的压力保持结束之后,如图2 (C) 所示,推进针223从而使开口部222闭塞,以不产生未固化部分的方式进行一定时间的加热,从而使原料组合物完全固化。

[0235] 在此,推进柱塞11从而在模具20的模腔21内填充热固性组合物,将对于填充所需

要的时间作为 $t_1$ 。填充完成时,停止柱塞11。此外,原料组合物开始固化时,与此同时发生热固性组合物的收缩,因此在填充步骤完成后将已停止的柱塞11再次开始推进。将从填充步骤完成起直至因收缩而再次开始推进柱塞11为止所需要的时间作为 $t_2$ 。将进一步进行加热从而使原料组合物完全固化所需要的时间作为 $t_3$ 时, $t_1+t_2+t_3$ (填充步骤和热固化步骤所需要的总计时间)优选为0.2分钟~3分钟。更优选为0.2分钟~2分钟。为0.2分钟以下时,存在发生未固化的风险,为3分钟以上时,从量产型的观点出发不优选。

[0236] (脱模步骤)

[0237] 脱模步骤对应于图2(D)。

[0238] 通过将可移动模具23从固定模具22上分离,从而能够取出模腔内的固化物。脱模性差时,可以适当在模具内设置顶出机构。

[0239] [固化物]

[0240] 本发明的固化物(热固化树脂)可以通过将上述说明的本发明的热固性组合物用热进行聚合并固化而得到,优选为通过本发明的制造方法成型得到的固化物。

[0241] 本发明的固化物可以适合的用作例如光半导体发光装置用的反射材料等。使用本发明的固化物的反射材料即使经长时间使用,反射率也不会下降,在可见光区域的反射率高,耐热性・耐候性优异,与周围构件的密合性优异。

[0242] 本发明的反射材料的可见光区域的反射率高,即使经长时间使用,反射率的下降也小。本发明的反射材料在波长450nm下的光反射率以初期值计优选为85%以上、更优选为90%以上、进一步优选为93%以上,在150℃下经1,000小时的劣化测试后的光反射率与初期反射率相比的下降量能够达到优选20%以下、更优选为15%以下、进一步优选为10%以下。应予说明,光反射率可以通过实施例所述的方法来求出。

[0243] [光半导体发光装置]

[0244] 本发明的光半导体发光装置包含上述说明的本发明的反射材料。光半导体发光装置的另外的构成可以为公知的构成。

[0245] 对本发明的用于搭载光半导体元件的基板、和光半导体发光装置进一步使用附图来说明。图4为示出本发明的用于搭载光半导体元件的基板、和光半导体装置的一个实施方式的示意性截面图。图4(a)示出引线框架510。

[0246] 图4(b)示出在图4(a)的引线框架510上将树脂成型体成型为反射材料521而得到的用于搭载光半导体元件的基板520。用于搭载光半导体元件的基板520具有由引线框架510和反射材料521所形成的底面、以及反射材料521所形成的内周侧面构成的凹部。构成反射材料521的树脂成型体为使本发明的组合物固化而得到。

[0247] 图4(c)示出光半导体发光装置530,其中,在图4(b)的用于搭载光半导体元件的基板的引线框架上搭载有光半导体元件531,通过线532将光半导体元件531与未搭载光半导体元件531的另一侧的引线框架相接合,将凹部用透明树脂(密封树脂)533进行密封。在密封树脂的内部可以包含将蓝色等发射光转化为白色的荧光体534。

[0248] 此外,图5示出本发明的用于搭载光半导体元件的基板、和光半导体发光装置的另一实施方式的示意性截面图。

[0249] 图5(a)示出引线框架610。

[0250] 图5(b)示出在图5(a)的引线框架610之间将树脂成型体成型为反射材料621而得

到的用于搭载光半导体元件的基板620。用于搭载光半导体元件的基板620具备引线框架610、以及位于引线框架610之间的本发明的反射材料621。

[0251] 图5(c)示出光半导体发光装置630,其具备图5(b)的用于搭载光半导体元件的基板。在引线框架610上搭载有光半导体元件631,通过接合线632进行电导通后,通过传递成型或压缩成型等方法将由透明密封树脂633形成的密封树脂部一并进行固化成型,从而进行光半导体元件631的密封,然后通过裁切形成单独的片。在密封树脂的内部可以包含将蓝色等发射光转化为白色的荧光体634。

[0252] 用于搭载光半导体元件的基板的各部分的尺寸・形状没有特别限定,可以适当进行设定。此外,密封树脂(密封材)例如由环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸酯树脂等构成。

## 实施例

[0253] 以下,举出本发明的实施例来进一步进行详细的说明,但本发明不受这些实施例的限制。

[0254] 实施例1-30和比较例1-10

[0255] 以表1-4所示的原料和组成比制备热固性组合物,在以下所示的成型条件A或B下得到成型品。

[0256] 应予说明,组合物的制备首先分别称量液体成分和添加剂成分,将其进行混合・搅拌。接着,分别称量无机成分并添加,最后进行搅拌从而制成组合物。配合无机成分的顺序为(H)成分、(G)成分、(C)成分、(B)成分的顺序。

[0257] 作为搅拌装置,使用能够以自转和公转进行搅拌的搅拌装置。作为转速,为自转1000rpm和公转2000rpm,旋转时间为1分钟。

[0258] [LTM成型(成型条件A)]

[0259] 成型机:液体传递成型机G-Line,アピックヤマダ公司制

[0260] 低温部的流路温度:25℃

[0261] 流路和切断方法:使用注射器进行手动切断

[0262] 高温部的流路温度和模腔温度:使用パーブチルE作为添加剂时测定为150℃,使用パーヘキサHC作为添加剂时为设定为130℃。

[0263] 填充时间:10秒

[0264] 填充压力:2MPa(填充时间优先)

[0265] 压力保持时间:15秒

[0266] 压力保持时压力:5MPa

[0267] 固化时间:90秒。

[0268] [LIM成型(成型条件B)]

[0269] 成型机:液体热固化树脂注射成型机LA-40S,(株)ソディック公司制

[0270] 低温部的流路温度:15℃

[0271] 流路和热切断方法:使用截流式喷嘴

[0272] 高温部的流路温度和模腔温度:使用パーブチルE作为添加剂时测定为150℃,使用パーヘキサHC作为添加剂时为设定为130℃。

[0273] 填充时间:10秒

- [0274] 填充时压力:2MPa(填充时间优先)
- [0275] 压力保持时间:15秒
- [0276] 压力保持时压力:5MPa
- [0277] 固化时间:90秒。
- [0278] 用于热固性组合物的制备的各成分如下所述:
- [0279] [成分(A):(甲基)丙烯酸酯化合物]
- [0280] AM:甲基丙烯酸金刚烷基酯(M-104,出光兴产株式会社制,25℃下的粘度:10mPa·s)
- [0281] IBMA:甲基丙烯酸1-异冰片基酯(IB-X,共荣公司化学株式会社制,25℃下的粘度:10mPa·s)。
- [0282] [成分(D)、(E)、(F):(甲基)丙烯酸酯化合物]
- [0283] LA:丙烯酸月桂基酯(SR335,アルケマ株式会社制)
- [0284] StMA:甲基丙烯酸硬脂基酯(共荣公司化学株式会社制)
- [0285] SR351:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(アルケマ株式会社制)
- [0286] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯(ブレンマーGH,日本油脂株式会社制)
- [0287] DCP:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制)
- [0288] A-DON-N:1,10-癸二醇二丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制)
- [0289] 3000MK:双酚A二缩水甘油基醚甲基丙烯酸加成物(3000MK,共荣公司化学株式会社制)
- [0290] MMA:甲基丙烯酸甲酯(广岛和光株式会社制)。
- [0291] [成分(B):球状二氧化硅]
- [0292] CRS1085-SF630:平均粒径(D50)15μm的球状二氧化硅(株式会社龙森制)
- [0293] CR1015-MSR35TS:平均粒径(D50)15μm的球状二氧化硅(株式会社龙森制)
- [0294] CRS1035-LER4:株式会社龙森 平均粒径(D50)2μm的球状二氧化硅
- [0295] TS12-046HA:平均粒径(D50)15μm的球状二氧化硅(新日铁住金マテリアルズ株式会社 マイクロンカンパニー制)。
- [0296] [成分(C):白色颜料]
- [0297] PC-3:氧化钛(石原产业株式会社制),平均粒径0.2μm。
- [0298] [成分(G):板状填料]
- [0299] TP-A:滑石(富士滑石工业株式会社),平均粒径5μm。
- [0300] [成分(H):纳米颗粒]
- [0301] R711:煅制二氧化硅(日本アエロジル株式会社制),粒径5~50nm。
- [0302] [添加剂]
- [0303] Tinuvin765:紫外线吸收剂(BASFジャパン株式会社制)
- [0304] StMg:硬脂酸镁(日本油脂株式会社制)
- [0305] StZn:硬脂酸锌(大日化学工业株式会社制)
- [0306] パーブチルE:有机过氧化物(日本油脂株式会社制)
- [0307] パーヘキサHC:有机过氧化物(日本油脂株式会社制)。
- [0308] 针对所制备的组合物和所得到的成型品,进行以下的评价。结果示于表1-4中。



[0309] (1) 粘度测定方法

[0310] 针对所制备的组合物,使用粘弹性测定装置在下述条件下测定熔融粘度。

[0311] 装置名:Anton Paar公司制 physica MCR301

[0312] 测定法:板-板

[0313] 板径:25mm  $\phi$

[0314] 温度:25℃

[0315] 板、板间距:0.6mm

[0316] 剪切速度:1~200 (1/s)。

[0317] 在该剪切速度区域内,将10 (1/s) 与100 (1/s) 下的剪切粘度作为粘度。

[0318] 应予说明,在测定时发生滑移而无法测定的情况下,也有时在厚度不发生变化的范围内施加法向力。

[0319] (2) 常温保管性

[0320] 将所制备的组合物在25℃下放置2天,其后,使用用过的模具进行成型时,将不发生缺料(short)、毛刺的情况评价为“○”,将发生其中一者的情况评价为“△”、将发生两者的情况评价为“×”。

[0321] (3) 模具和良好成型的评价

[0322] 成型评价的模具使用宽(10mm)×长(50mm)×厚(1mm)、且在流动末端部具有宽(5mm)×长(10mm)×厚(0.03mm)的排出口的模具。此外,用于特性评价的模具使用宽(50mm)×长(50mm)×厚(2mm)的模具。

[0323] (3-1) 成型性评价

[0324] 作为成型性评价,确认是否发生缺料。将模具设定为规定的温度,在以10秒至15秒之间进行填充的过程中目视观察成型品中的气孔、未填充,将两者都发生的情况评价为×、将发生其中一者的情况评价为△、将两者均不发生的情况评价为○。

[0325] (3-2) 是否发生毛刺

[0326] 将模具设定为规定的温度,在以10秒至15秒之间进行填充的过程中,目视观察成型品中越过排气口部末端的毛刺、来自排气口部以外的部分的毛刺,将两者都发生的情况评价为“×”、将发生其中一者的情况评价为“△”、将两者均不发生的情况评价为“○”。

[0327] (4) 光反射率测定

[0328] 针对所得到的成型品,使用装配有多用途大型试样室单元((株)岛津制作所制、商品名:MPC-2200)的自记录型分光光度计((株)岛津制作所制、商品名:UV-2400PC),测定固化物试验片的光反射率。

[0329] (5) LED通电试验(耐光性的评价)

[0330] 在安装有蓝色LED((株)ジェネライツ制、商品名:OBL-CH2424)的LED封装上固定固化物的试验片,在60℃的环境温度下,以150mA的电流值通电1周从而使其发光,目视观察其后的固化物试验片中LED光的照射面,根据下述基准进行评价。

[0331] ○:无变色

[0332] ×:光的照射面变色成褐色。

[0333] (7) 弯曲弹性模量和弯曲强度测定

[0334] 针对所得到的成型品,按照IS0178测定弯曲弹性模量和弯曲强度。

[0335] (8) 耐热性评价

[0336] 测定固化物试验片的初期值的光反射率后,在烘箱中在180℃下进行72小时的加热,然后测定加热后的固化物试验片的光反射率。将初期的反射率与加热后的反射率之差低于5%的情况作为○、5以上且低于10%的情况作为△、10%以上的情况作为×

[0337] [表1]

[0338]

|      |                |                 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 |
|------|----------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|      |                |                 | 6    |      | 8    |      | 7    |      | 6    |      |      | 7     |
| 原料   | 单体             | AM              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      |                | EBMA            |      | 6    |      | 7    |      | 6    |      | 8    | 8    |       |
|      |                | LA              | 6    | 6    | 7    | 6    | 5    | 5    | 6    | 4    | 4    | 5     |
|      |                | StMA            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      |                | SR351           | 0.8  | 0.8  |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      |                | GMA             | 2.3  | 2.2  | 2    | 2    | 3    | 3    | 3    | 2    | 2    | 3     |
|      |                | DCP             |      |      | 3    | 5    |      |      |      |      |      |       |
|      |                | A-DOD-N         |      |      |      |      | 5    | 6    |      | 6    | 6    | 5     |
|      |                | 3000MK          |      |      |      |      |      | 5    |      |      |      |       |
|      |                | MMA             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      | 二氧化硅           | CRS1085-SF630   | 75   | 75   | 60   | 60   | 60   | 55   | 60   | 70   | 65   |       |
|      |                | CRS1015-MSR35TS |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 60    |
|      |                | CRS1035-LEH4    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      |                | TS12-046HA      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      | 白色             | PC-3            | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 15   | 10   | 10   | 10   | 10    |
|      | 滑石             | TP-A25          |      |      | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |      | 5    | 10    |
|      | 添加剂            | Tinovin765      | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5   |
|      |                | StMg            | 1.5  |      |      | 1.5  | 1.5  |      |      |      |      | 1.5   |
|      |                | StZn            |      | 1    | 1.5  |      |      | 1.5  | 1    | 2    | 1.5  |       |
|      |                | R711            |      |      |      |      | 1    | 2    | 1    | 4    | 3    | 1     |
|      |                | パーブチルE          | 0.18 |      |      | 0.25 | 0.23 |      |      |      |      | 0.23  |
|      |                | パーブチルHC         |      | 1    | 0.8  |      |      | 1    | 0.8  | 1    | 1    |       |
|      |                | CEL-W-7005      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|      | 总计[质量%]        |                 | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100   |
| 制造方法 | 成型方法           |                 | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM  | LTM   |
|      | 是否切断流路         |                 | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有    | 有     |
|      | 是否闭塞流路         |                 | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无    | 无     |
| 评价结果 | 是否发生缺料         |                 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     |
|      | 有无毛刺           |                 | △    | △    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | △    | ○    | ○     |
|      | 常温保管性          |                 | ×    | ×    | △    | △    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     |
|      | 剪切粘度<br>[Pa·s] | 10(1/s)         | 13   | 13   | 12   | 12   | 15   | 20   | 20   | 8    | 10   | 15    |
|      |                | 100(1/s)        | 2    | 2    | 3    | 3    | 4    | 4    | 6    | 1    | 2    | 5     |
|      | 光反射率[%]        |                 | 94   | 94   | 94   | 94   | 94   | 95   | 94   | 94   | 94   | 94    |
|      | 弯曲弹性模量 [MPa]   |                 | 7500 | 7500 | 6500 | 6500 | 6500 | 7000 | 6500 | 6000 | 6000 | 6500  |
|      | 弯曲强度 [MPa]     |                 | 70   | 70   | 45   | 45   | 45   | 45   | 45   | 70   | 50   | 45    |
|      | 耐热性            |                 | ○    | ○    | △    | △    | ○    | ○    | △    | ○    | ○    | ○     |
|      | 耐光性            |                 | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     |

[0339] [表2]

[0340]

|      |                |                 | 实施例11 | 实施例12 | 实施例13 | 实施例14 | 实施例15 | 实施例16 | 实施例17 | 实施例18 | 实施例19 | 实施例20 |
|------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 原料   | 单体             | AM              |       | 6     |       | 7     |       | 4.5   |       | 15.75 |       | 6     |
|      |                | IBMA            | 6     |       | 8     |       | 6     |       | 12.8  |       | 13.5  |       |
|      |                | LA              | 5     | 6     | 4     | 5     | 5     | 4.5   | 6.4   | 11.25 | 11.25 | 6     |
|      |                | StMA            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | SR351           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | GMA             | 3     | 3     | 2     | 3     | 3     | 2.25  | 3.2   | 6.75  | 6.75  | 3     |
|      |                | DCP             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | A-DOD-N         | 6     |       | 6     | 5     | 6     |       | 9.6   | 11.25 | 13.5  |       |
|      |                | 3000MK          |       | 5     |       |       |       | 3.75  |       |       |       | 5     |
|      |                | MMA             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 二氧化硅           | CRS1085-SF630   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | CRS1015-MSR35TS | 60    | 60    | 65    | 45    | 45    | 48    | 38    |       |       |       |
|      |                | CRS1035-LER4    |       |       |       | 15    | 15    | 17    | 15    |       |       |       |
|      |                | TS12-046HA      |       |       |       |       |       |       |       | 35    | 35    | 60    |
|      | 白色             | PC-3            | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
|      | 滑石             | TP-A25          | 10    | 10    | 5     | 10    | 10    | 10    | 5     | 10    | 10    | 10    |
|      | 添加剂            | Tinovin765      | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
|      |                | StMg            |       |       |       | 1.5   |       | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5   |
|      |                | StZn            | 1.5   | 1     | 1.5   |       | 1.5   |       |       |       |       |       |
|      |                | R711            | 2     | 2     | 0.5   | 2     | 3     |       | 0.5   | 3     | 3     | 3     |
|      |                | パーブチルE          |       |       |       | 0.23  |       | 0.23  | 0.23  | 0.23  | 0.23  | 0.23  |
|      |                | パーブチルHC         | 1     | 0.8   | 1     |       | 1     |       |       |       |       |       |
|      |                | CEL-W-700S      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 总计[质量%]        |                 | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 制造方法 | 成型方法           |                 | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   |
|      | 是否切断流路         |                 | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     |
|      | 是否闭塞流路         |                 | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     |
| 评价结果 | 是否发生缺料         |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|      | 有无毛刺           |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | △     | △     | ○     |
|      | 常温保管性          |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | △     | △     | ○     |
|      | 剪切粘度<br>[Pa·s] | 10(1/s)         | 20    | 40    | 12    | 14    | 15    | 50    | 14    | 8     | 8     | 45    |
|      |                | 100(1/s)        | 5     | 9     | 3     | 3     | 3     | 15    | 3     | 2     | 2     | 10    |
|      | 光反射率 [%]       |                 | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    |
|      | 弯曲弹性模量 [MPa]   |                 | 6500  | 6500  | 6500  | 6500  | 6500  | 13000 | 5500  | 4000  | 4000  | 5500  |
|      | 弯曲强度 [MPa]     |                 | 45    | 45    | 50    | 45    | 45    | 40    | 40    | 35    | 35    | 40    |
|      | 耐热性            |                 | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | △     |
|      | 耐光性            |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

[0341] [表3]

[0342]

|      |                | 实施例21           | 实施例22 | 实施例23 | 实施例24 | 实施例25 | 实施例26 | 实施例27 | 实施例28 | 实施例29 | 实施例30 |
|------|----------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 原料   | 单体             | AM              | 6     |       | 8     |       | 7     |       | 6     |       |       |
|      |                | IBMA            | 8     | 6     |       | 7     |       | 6     |       | 8     | 8     |
|      |                | LA              | 4     | 6     | 6     | 7     | 6     | 5     | 5     | 6     | 4     |
|      |                | StMA            |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | SR351           |       | 0.75  | 0.75  |       |       |       |       |       |       |
|      |                | GMA             | 2     | 2.25  | 2.25  | 2     | 2     | 3     | 3     | 3     | 2     |
|      |                | DCP             |       |       |       | 3     | 5     |       |       |       |       |
|      |                | A-DOD-N         | 6     |       |       |       |       | 5     | 6     |       | 6     |
|      |                | 3000MK          |       |       |       |       |       |       | 5     |       |       |
|      |                | MMA             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 二氧化硅           | CRS1085-SF630   |       | 75    | 75    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 70    |
|      |                | CRS1015-MSR35TS |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | CRS1035-LER4    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      |                | TS12-046HA      | 65    |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 白色             | PC-3            | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
|      | 滑石             | TP-A25          | 5     |       |       | 10    | 10    | 10    | 10    |       | 5     |
|      | 添加剂            | Timuvin765      | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
|      |                | StMg            | 1.5   | 1.5   |       |       | 1.5   | 1.5   |       |       |       |
|      |                | StZn            |       |       | 1     | 1.5   |       |       | 1.5   | 1     | 2     |
|      |                | R711            | 0.5   |       |       |       |       | 1     | 2     | 1     | 4     |
|      |                | パーブチルE          | 0.23  | 0.18  |       |       | 0.25  | 0.23  |       |       |       |
|      |                | パーブチルHC         |       |       | 1     | 0.8   |       |       | 1     | 0.8   | 1     |
|      |                | CEL-W-7005      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|      | 总计[质量%]        |                 | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 制造方法 | 成型方法           |                 | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   | LIM   |
|      | 是否切断流路         |                 | 有     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     | 无     |
|      | 是否闭塞流路         |                 | 无     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     |
| 评价结果 | 是否发生缺料         |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|      | 有无毛刺           |                 | ○     | △     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     |
|      | 常温保管性          |                 | ○     | △     | △     | △     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|      | 剪切粘度<br>[Pa·s] | 10(L/s)         | 25    | 13    | 13    | 12    | 12    | 15    | 18    | 20    | 8     |
|      |                | 100(L/s)        | 6     | 2     | 2     | 3     | 3     | 4     | 4     | 6     | 1     |
|      | 光反射率 [%]       |                 | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    | 94    |
|      | 弯曲弹性模量 [MPa]   |                 | 6500  | 7500  | 7500  | 6500  | 6500  | 6500  | 5500  | 6000  | 6500  |
|      | 弯曲强度 [MPa]     |                 | 50    | 50    | 50    | 45    | 45    | 45    | 40    | 70    | 50    |
|      | 耐热性            |                 | ○     | ○     | ○     | △     | △     | ○     | ○     | △     | ○     |
|      | 耐光性            |                 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

[0343] [表4]

[0344]

|      |              | 比较例1            | 比较例2 | 比较例3  | 比较例4 | 比较例5  | 比较例6  | 比较例7 | 比较例8 |
|------|--------------|-----------------|------|-------|------|-------|-------|------|------|
| 原料   | 单体           | AM              | 2    |       | 2    |       |       |      | 2    |
|      |              | IBMA            | 24   |       | 24   |       |       | 24   |      |
|      |              | LA              | 12   | 1     | 12   | 1     |       | 5    | 12   |
|      |              | StMA            |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | SR351           |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | GMA             | 6    | 1     | 6    | 1     |       | 6    | 1    |
|      |              | DCP             |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | A-DOD-N         | 18   | 2     | 18   | 2     |       | 5    | 18   |
|      |              | 3000MK          |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | MMA             |      |       |      |       | 10    |      |      |
|      | 二氧化硅         | CRS1085-SF630   | 30   | 69    | 30   | 69    |       | 70   | 30   |
|      |              | CRS1015-MSR35TS |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | CRS1035-LER4    |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | TS12-046HA      |      |       |      |       |       |      |      |
|      | 白色           | PC-3            | 10   | 25    | 10   | 25    |       | 10   | 10   |
|      | 滑石           | TP-A25          |      |       |      |       |       |      |      |
|      | 添加剂          | Tinuvin765      | 0.5  | 0.5   | 0.5  | 0.5   |       | 0.5  | 0.5  |
|      |              | StMg            | 1.5  |       | 1.5  |       |       | 1.5  |      |
|      |              | StZn            |      | 1.5   |      | 1.5   |       | 1.5  | 1.5  |
|      |              | R711            |      |       |      |       |       |      |      |
|      |              | パーブチルE          |      | 1     |      | 1     |       |      | 1    |
|      |              | パーヘキサHC         | 1    |       | 1    |       | 1     | 1    |      |
|      |              | CEL-W-7005      |      |       |      | 100   |       |      |      |
|      | 总计[质量%]      |                 | 100  | 100   | 100  | 100   | 100   | 100  | 100  |
| 制造方法 | 成型方法         |                 | LTM  | LTM   | LIM  | LIM   | LIM   | LIM  | LIM  |
|      | 是否切断流路       |                 | 有    | 有     | 有    | 有     | 有     | 有    | 有    |
|      | 是否闭塞流路       |                 | 无    | 无     | 无    | 无     | 无     | 无    | 无    |
| 评价结果 | 是否发生缺料       |                 | ○    | ×     | ○    | ×     | -     | ○    | ○    |
|      | 有无毛刺         |                 | ×    | △     | ×    | △     | -     | ×    | ×    |
|      | 常温保管性        |                 | ×    | △     | ×    | △     | -     | ×    | ×    |
|      | 剪切粘度 [Pa·s]  | 10(1/s)         | 2    | 750   | 2    | 750   | >1000 | 8    | 2    |
|      |              | 100(1/s)        | 0.1  | 40    | 0.1  | 40    | >1000 | 1    | 0.1  |
|      | 光反射率 [%]     |                 | 94   | 95    | 94   | 95    | -     | 94   | 94   |
|      | 弯曲弹性模量 [MPa] |                 | 2000 | 13000 | 2000 | 13000 | -     | 5500 | 2000 |
|      | 弯曲强度 [MPa]   |                 | 30   | 30    | 30   | 30    | -     | 40   | 30   |
|      | 耐热性          |                 | ○    | ○     | ○    | ○     | -     | ×    | ○    |
|      | 耐光性          |                 | ○    | ○     | ○    | ○     | -     | ×    | ○    |

[0345] 工业实用性

[0346] 本发明的组合物和固化物可以适合地用作光半导体发光装置用的反射材料的原料。

[0347] 尽管针对上述本发明的一些实施方式和/或实施例进行了详细说明,但本领域技术人员在不实质性脱离本发明的新的教导和效果的情况下,能够容易地对这些作为例示的实施方式和/或实施例进行多种变更。因此,这些多种变更也包括在本发明的范围内。

[0348] 本申请的按照巴黎条约而要求的成为优先权基础的日本专利申请说明书的内容全部在此援引加入。

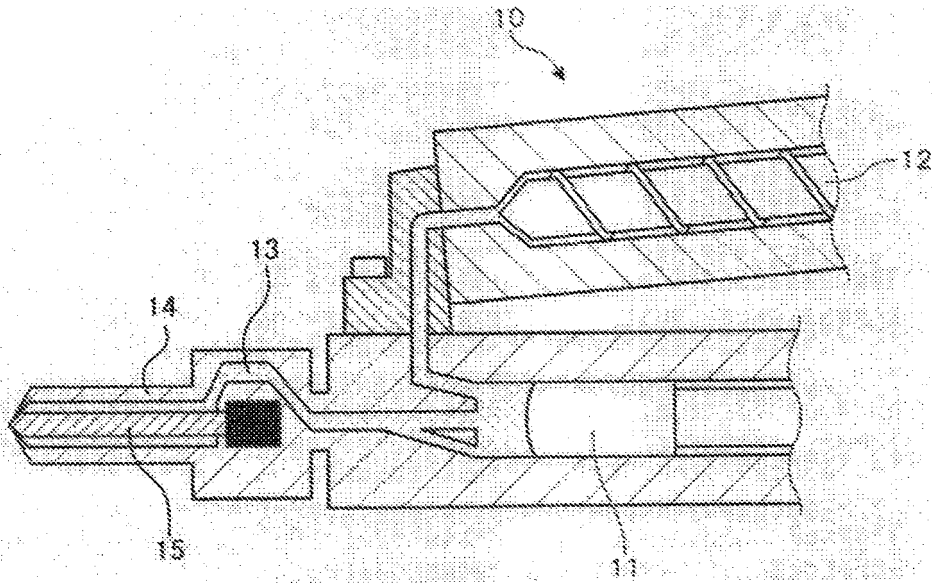


图 1

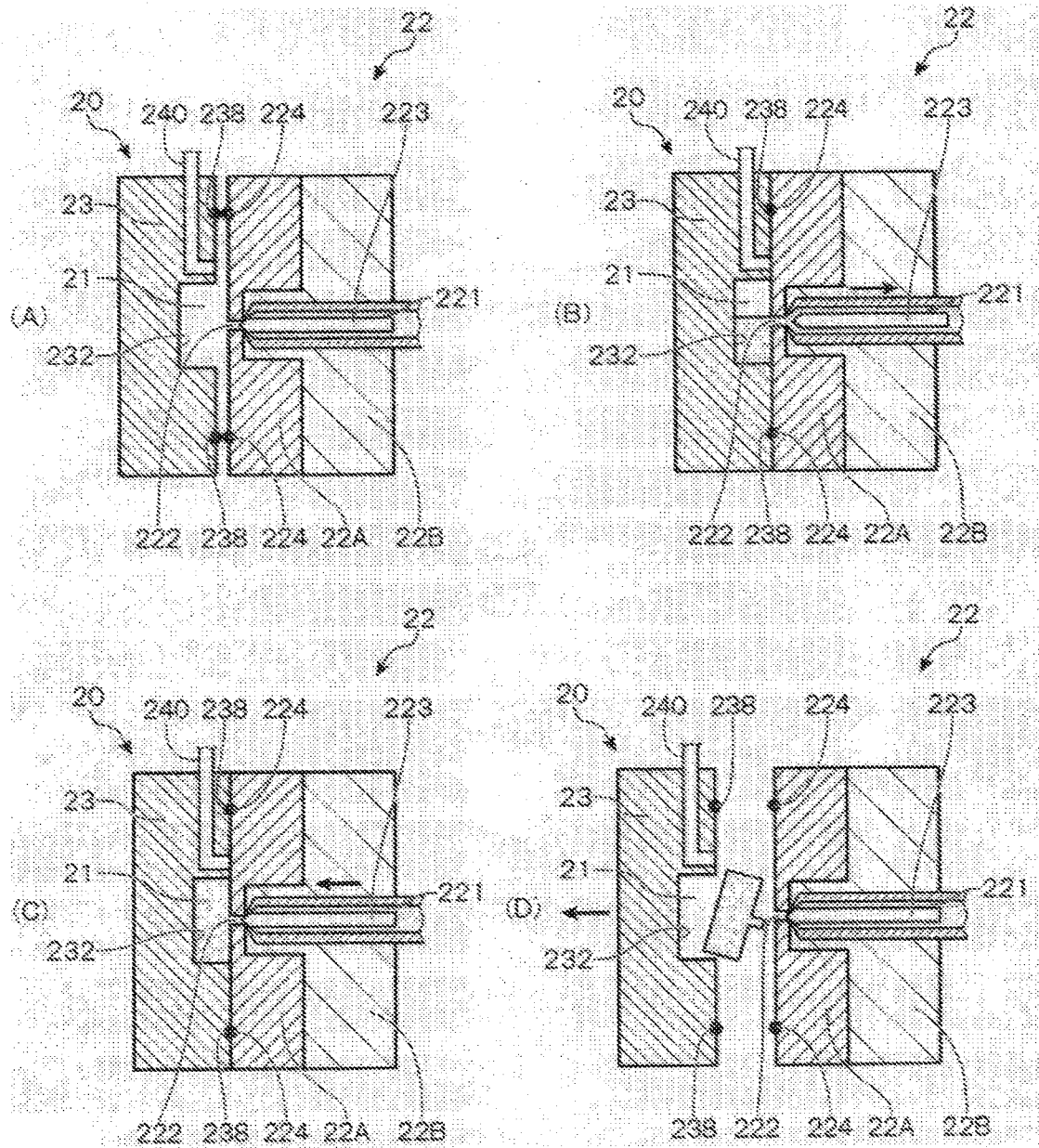


图 2

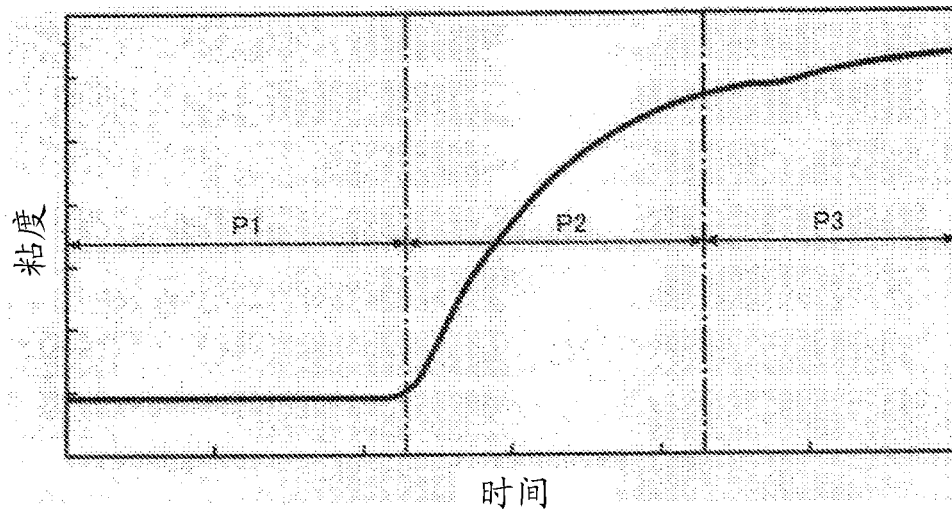


图 3

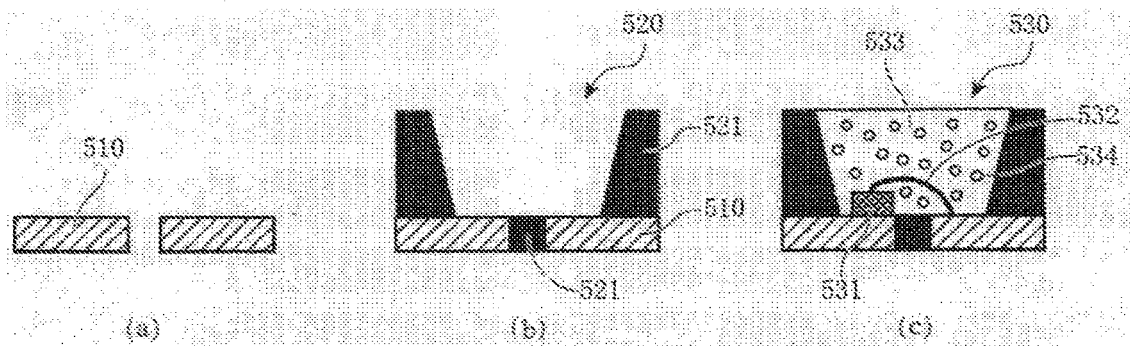


图 4

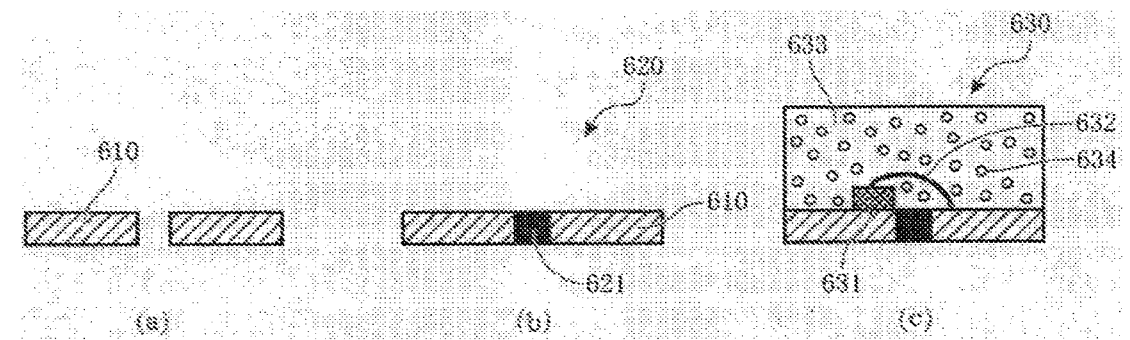


图 5